

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED
07 JAN 2005
WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 57 115.9

Anmeldetag: 6. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Solvay Barium Strontium GmbH, 30173 Hannover/DE

Bezeichnung: Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stark

## Zusammenfassung

Epoxidharze, die desagglomeriertes Bariumsulfat einer mittleren Partikelgröße von kleiner als 0,5 µm enthalten, weisen eine erhöhte Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung auf. Derartige Epoxidharze können beispielsweise als Verbundwerkstoff oder Bindemittel im Bootsbau, in Windkraftanlagen, in Rohren, für Behälter oder im Flugzeugbau verwendet werden, insbesondere in Kompositmaterialien, die Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.

## Patentansprüche

1. Gehärtetes Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Steifigkeit, enthaltend desagglomeriertes Bariumsulfat einer mittleren Primärpartikelgröße von <0,5 µm, vorzugsweise <0,1 µm, insbesondere <0,08 µm, ganz besonders <0,05 µm, wobei das Bariumsulfat einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält.
2. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% enthalten ist.
3. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärpartikelgröße des Bariumsulfats im Bereich von 0,01 µm bis 0,5 µm, insbesondere im Bereich 0,01 µm bis 0,1 µm, ganz besonders im Bereich von 0,01 bis 0,05 µm liegt.
4. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 90 % der Sekundärpartikel des Bariumsulfats kleiner sind als 2 µm, bevorzugt <250 nm, insbesondere <200 nm, ganz besonders bevorzugt <130 nm, insbesondere bevorzugt <100 nm.
5. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß vor Härtung des Epoxidharzes das desagglomerierte Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, vorzugsweise im Härter, Polyol und/oder im nicht gehärteten Epoxidharz, dispergiert wird.
6. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 5, dadurch erhältlich, daß man Härter auf Basis von Polyoxyalkylenaminen oder Anhydridhärter einsetzt.
7. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumsulfat verwendet wird, welches ein sterisch die Reagglomeration der Bariumsulfatpartikel verhinderndes Dispergiermittel enthält, das Gruppen aufweist, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, vorzugsweise Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen, und wobei das Dispergiermittel durch polare Gruppen, die den Barium-

sulfatpartikeln eine hydrophilierte Oberfläche verleihen, vorzugsweise Hydroxygruppen oder Aminogruppen, substituiert ist, welche die An- oder Einkoppelung der Bariumsulfatpartikel in das Epoxid und dabei eine weitere Desagglomerierung ermöglichen.

8. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein durch terminale Hydroxygruppen an den Ethergruppen substituiertes Polyethercarboxylat ist.

9. Gehärtetes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor Zitronensäure oder Natriumpolyacrylat ist.

10. Kompositmaterial, welches Epoxidharz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

11. Kompositmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungsmittel Kohlefaser oder Glasfaser enthalten ist.

12. Gemisch aus Epoxidharz-Vorstufe, vorzugsweise Härter, und Bariumsulfat mit einer Primärpartikelgröße <0,5 µm, insbesondere <0,1 µm, das Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat ist.

13. Gemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.

14. Gemisch aus nicht gehärtetem Epoxidharz und Bariumsulfat mit einer Partikelgröße <0,5 µm, insbesondere <0,1 µm, wobei das Bariumsulfat einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat ist.

15. Gemisch nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.

16. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Bariumsulfat einer Partikelgröße <0,5 µm, insbesondere <0,1 µm, welches einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise ein durch terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiertes Polyethercarboxylat ist, in der Vorstufe des gehärteten Epoxid-Harzes, vorzugsweise im Härter oder im nicht gehärteten Epoxidharz, desagglomeriert und dann das gehärtete Epoxidharz erzeugt.

17. Verwendung des Kompositmaterials nach Anspruch 10 oder 11 im Bootsbau, in Windkraftanlagen, Rohren, Behältern, im Fahrzeugbau oder im Flugzeugbau.

Solvay Barium Strontium GmbH  
30173 Hannover  
HR B Nr. 52077

### Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung

#### Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung, entsprechendes Kompositmaterial, ein Gemisch von Epoxid-Harz-Vorstufe (vorzugsweise Härter oder Harz) und Bariumsulfat, ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharzes und die Verwendung des Kompositmaterials für verschiedene Zwecke.

Als Epoxidharze werden organische, in der Regel oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxid-Gruppe pro Molekül bezeichnet. Diese oligomeren Verbindungen können mit geeigneten Härtern in Duroplaste überführt werden. Epoxidharze werden beispielsweise als Gießharze oder auch als Lamine (beispielsweise im Flugzeug-, Fahrzeug- oder Bootsbau) verwendet.

Monoepoxidverbindungen, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Epoxidharzen eingesetzt werden, sind besonders das Epichlorhydrin, aber auch Glycidol, Styroloxid, Zyklohexenoxid und Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureglycidylester. Die Harzbildung erfolgt durch Umsetzung insbesondere mit Bisphenol-A. Für spezielle Harze sind auch andere Polyole wie aliphatische Glykole geeignet. Dabei können flüssige Harze nach der "advancement"-Methode noch kettenverlängert werden. Als Härtungsmittel eignen sich beispielsweise Dicarbonsäureanhydride oder Aminhärter. Eine Erläuterung von Grundlagen findet sich beispielsweise in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, Seiten 563 - 580 und in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Auflage, Bd. 9, Seiten 730 - 755.

Epoxidharz wird u. a. für Kompositmaterialien eingesetzt. Diese Kompositmaterialien sind aufgebaut aus Matrixmaterial und Verstärkungen. Als Matrixmaterial werden überwiegend Epoxidharze eingesetzt. Verstärkungsmaterial ist bevorzugt

faserartig; bevorzugte Materialien sind Glasfasern, Carbonfasern und Aramidfasern. Grundlegende Information hierzu finden sich in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Bd. 7, Seiten 1 - 40. Kompositmaterialien mit Epoxidmatrix sind beispielsweise im Flugzeugbau, im Raumschiffbau, für Satelliten, Fahrzeuge, im Eisenbahnbau, im Bootsbau, für Gebäudebauteile, Schwungräder, Druckgefäße brauchbar, siehe beispielsweise veröffentlichte US-Patentanmeldung 2003/0064228 A1 und EP-A-1 094 087. Ein anderes Anwendungsgebiet sind Rotoren für Windkraftanlagen, siehe Kunststoffe, Heft 11 (2002), Seiten 119 - 124.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass desagglomeriertes Bariumsulfat gehärteten Epoxidharzen eine erhöhte Schlagbiegefestigkeit und Bruchfestigkeit verleiht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein gehärtetes Epoxidharz mit erhöhter Schlagbiegefestigkeit und Bruchfestigkeit, welches desagglomeriertes, einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat einer mittleren (Primär)-Partikelgröße <0,5 µm enthält. Dieser Effekt war unvorhersehbar. Andere Füllstoffe oder auch nicht desagglomeriertes Bariumsulfat führen zu einer verringerten Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung.

Bevorzugt ist desagglomeriertes Bariumsulfat, welches eine mittlere (Primär)-Partikelgröße von <0,1 µm, insbesondere <0,08 µm (= 80 nm), ganz besonders bevorzugt <0,05 µm (= 50 nm), noch mehr bevorzugt <0,03 µm (= 30 nm) aufweist. Hervorragend sind Partikelgrößen <20 µm, ganz besonders solche mit einer mittleren Primärpartikelgröße von <10 nm. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden. Ein bevorzugtes Bariumsulfat ist erhältlich durch Fällen von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels, wobei während der Fällung ein Dispergiermittel anwesend ist und/oder das Bariumsulfat nach der Fällung in Anwesenheit eines Dispergiermittels desagglomeriert wird.

Die Menge an kristallisationsinhibierendem Mittel und Dispergiermittel im desagglomerierten Bariumsulfat ist flexibel. Pro Gewichtsteil Bariumsulfat können jeweils bis zu 2 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 1 Gewichtsteil kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel enthalten sein. Kristallisationsinhibierendes und Dispergiermittel sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten. Das Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% enthalten.

Es ist bekannt, daß Bariumsulfat bei herkömmlicher Herstellung Agglomerate ("Sekundärpartikel") aus Primärpartikeln bildet. Der Begriff "desagglomeriert" bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, daß die Sekundärpartikel vollständig zu isoliert vorliegenden Primärpartikeln zerkleinert sind. Er bedeutet, daß die Bariumsulfat-Sekundärteilchen nicht derart agglomeriert vorliegen, wie sie bei Fällungen üblicherweise anfallen, sondern in Form kleinerer Agglomerate. Bevorzugt weist das im erfindungsgemäßen Epoxidharz zu verwendende desagglomerierte Bariumsulfat Agglomerate (Sekundärteilchen) auf, von denen mindestens 90 % eine Partikelgröße von kleiner als 2 µm, vorzugsweise kleiner als 1 µm aufweisen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm. Noch mehr bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm; noch bevorzugter weisen 90 % der Sekundärpartikel eine Größe von <50 nm auf. Dabei liegt das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vor. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden.

Bevorzugte Kristallisationsinhibitoren weisen mindestens eine anionische Gruppe auf. Bevorzugt enthält der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen auf.

Als Kristallisationsinhibitor können beispielsweise für diesen Zweck bekanntermaßen verwendete Substanzen enthalten sein, beispielsweise kürzerkettige Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyether wie Polyglykolether; Ethersulfonate wie Laurylethersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triethanolamin; und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden.

Als Kristallisationsinhibitor kann auch eine Verbindung oder ein Salz der Formel (I) eingesetzt werden mit einer KohlenstoffketteR und n Substituenten [A(O)OH] worin

R ein organischer Rest ist, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist und wobei R eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substitu-

iert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind und

wobei

A C, P(OH), OP(OH), S(O) oder OS(O) bedeutet,

und n 1 bis 10.000 ist.

Wenn es sich um monomere oder oligomere Verbindungen handelt, ist n vorzugsweise 1 bis 5.

Zu brauchbaren Kristallisationsinhibitoren dieser Art gehören hydroxysubstituierte Carbonsäureverbindungen. Beispielsweise sind hydroxysubstituierte Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen in der Kette (gerechnet ohne die Kohlenstoffatome der COO-Gruppen) gut brauchbar, wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure (2-Hydroxy-1,4-dibutansäure), Dihydroxybernsteinsäure und 2-Hydroxyölsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Phosphonsäureverbindungen mit einem Alkyl-(bzw. Alkylen-)Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Verbindungen brauchbar, die eine, zwei oder mehr Phosphonsäurereste aufweisen. Sie können zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sein. Gut brauchbar sind beispielsweise 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,2,4-tricarbonsäure. Diese Beispiele zeigen, daß auch solche Verbindungen brauchbar sind, die sowohl Phosphonsäurereste als auch Carbonsäurereste aufweisen.

Sehr gut brauchbar sind auch Verbindungen, die durch 1 bis 5 oder gar mehr Stickstoffatome sowie 1 oder mehrere, z. B. bis zu 5 Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste enthalten und gegebenenfalls zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sind. Hierzu gehören z. B. Verbindungen mit einer Ethyldiamin- oder Diethylentriamin-Grundstruktur und Carbonsäure- oder Phosphonsäuresubstituenten. Gut brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Diethylentriamin-Pentakis-(Methanphosphonsäure), Iminodibernsteinsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylen-diamin-N,N,N-triessigsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch schwefelsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen (gerechnet ohne die C-Atome der COO-Gruppe) und 1 oder mehr Carbonsäureresten, z. B. Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (dioctylsulfosuccinat).

Es können natürlich auch Gemische der Additive, beispielsweise auch mit weiteren Additiven wie phosphoriger Säure, eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Zitronensäure und Natriumpolyacrylat, z. B. Dispex®N40, als Kristallisationsinhibitor.

Die Herstellung des vorstehend beschriebenen Bariumsulfat-Zwischenprodukts mit den Kristallisationsinhibitoren der Formel (I) wird vorteilhaft so durchgeführt, daß man das Bariumsulfat in Anwesenheit des vorgesehenen Kristallisationsinhibitors fällt. Es kann vorteilhaft sein, wenn mindestens ein Teil des Inhibitors deprotoniert ist, beispielsweise indem der Inhibitor mindestens teilweise oder vollständig als Alkalimetallsalz, beispielsweise als Natriumsalz oder als Ammoniumsalz eingesetzt wird. Natürlich kann man auch die Säure einsetzen und eine entsprechende Menge der Base oder als Lauge zufügen.

Das desagglomerierte Bariumsulfat enthält neben dem Kristallisationsinhibitor auch ein dispergierend wirkendes Mittel. Das Dispergiermittel kann gleich bei der Fällung oder in einer sich nach der Fällung anschließenden Desagglomerierstufe zugesetzt werden. Es verhindert die Reagglomeration.

Bevorzugt weist das Dispergiermittel eine oder mehr anionische Gruppen auf, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können. Bevorzugte Gruppen sind die Carboxylatgruppe, die Phosphatgruppe, die Phosphonatgruppe, die Bisphosphonatgruppe, die Sulfatgruppe und die Sulfonatgruppe. Das Dispergiermittel enthält Gruppen zur An- oder Einkoppelung in das Epoxidharz. Dies sind üblicherweise Gruppen, die diese An- oder Einkoppelung chemisch bewirken, z. B. OH-Gruppen oder NH-Gruppen oder NH<sub>2</sub>-Gruppen. Bevorzugt sind Polyethergruppen enthalten, die terminal durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Infolge dieser Substitution sind die Bariumsulfat-Partikel äußerlich hydrophilisiert. Derartiges erfindungsgemäßes Bariumsulfat

zeigt keine Neigung zur Reagglomeration. Es kann bei der Anwendung sogar zu weiterer Desagglomeration kommen. Ganz besonders gute Eigenschaften weist ein Bariumsulfat auf, das mit einem Dispergiermittel gecoatet ist, welches eine Vielzahl von Polycarboxylatgruppen und eine Vielzahl von Hydroxygruppen aufweist sowie weitere Substituenten, die sterisch anspruchsvoll sind, z. B. Polyethergruppen. Eine ganz bevorzugte Gruppe von Dispersionsmitteln sind terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxygruppen substituierte Polyetherpolycarboxylate, beispielsweise solche, die unter dem Begriff Melpers® von der Firma SKW angeboten werden.

Es gibt mehrere Varianten, das desagglomerierte Bariumsulfat zur Verfügung zu stellen.

Die erste Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels zu fällen und anschließend eine Desagglomeration durchzuführen. Diese Desagglomeration wird in Anwesenheit eines der oben erwähnten Dispergiermittel durchgeführt.

Die zweite Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines der oben genannten Dispergiermittels zu fällen.

Die erste Variante wird nun weiter erläutert.

Bariumsulfat wird nach üblichen Methoden gefällt, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Dabei werden Verfahren angewendet, bei denen sich Primärpartikel mit der oben angegebenen Feinheit bilden. Bei der Fällung setzt man Additive ein, die die Kristallisation inhibieren, beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden, oder die vorstehend genannten Verbindungen der Formel (I), die kristallisationsinhibierende Wirkung aufweisen. Gewünschtenfalls wird das gefällte Bariumsulfat zur Paste oder sogar bis zum trocknen Pulver entwässert. Es folgt eine Naßdesagglomeration. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine organische Flüssigkeit gewählt werden, z. B. ein Alkohol. Die Desagglomeration, die beispielsweise in einer Perlühle durchgeführt wird, erfolgt dann in Anwesenheit eines Dispergiermittels. Die Dispergiermittel sind oben genannt. Die Vermahlung und damit die Desagglomeration werden solange durchgeführt, bis der gewünschte Grad der Desagglomeration erreicht ist. Bevorzugt führt man die Desagglomeration solange durch, bis das erfundungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat Sekun-

därteilchen aufweist, von denen 90 % kleiner als 2 µm, vorzugsweise kleiner als 1 µm, besonders bevorzugt kleiner als 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm sind. Noch mehr bevorzugt desagglomeriert man, bis 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm sind, noch bevorzugter <50 nm sind. Dabei kann das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vorliegen (mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden). Die beim Naßagglomerieren gebildete Suspension des desagglomerierten, ein kristallisationsinhibierendes Mittel sowie ein Dispergiermittel enthaltenden Bariumsulfats kann dann als solche verwendet werden. Man kann auch eine lagerstabile Suspension erzeugen durch Zusatz von Säure, beispielsweise Essigsäure oder höherer Homologe wie Propionsäure.

Man kann auch eine Trocknung vornehmen, z. B. eine Sprühtrocknung. Die dabei gebildeten Partikel zerfallen wieder sehr leicht in das desagglomerierte Bariumsulfat. Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist aus sehr kleinen Primärpartikeln gebildet, die Sekundärpartikel liegen in desagglomeriertem Zustand vor, und es ist redispersierbar.

Die zweite Variante zur Herstellung von desagglomeriertem Bariumsulfat sieht vor, daß man die Fällung, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure, in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels durchführt; diese Vorgehensweise führt bereits bei der Fällung zur Bildung von desagglomeriertem Bariumsulfat, das leicht redispersierbar ist. Derartige Dispergiermittel, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration bei der Fällung hemmende und die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen, sind weiter oben erläutert. Bei dieser Ausführungsform entsteht ein im Sinne der Erfindung desagglomeriertes Bariumsulfat bereits bei der Fällung.

Das somit gefällte, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltende Bariumsulfat ist im Prinzip gebrauchsfertig und kann als wässrige Suspension verwendet werden; wie oben beschrieben, ist eine Stabilisierung der Suspension mit Säure möglich. Man kann das gefällte Bariumsulfat auch teilweise oder ganz entwässern, z. B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht dann eine Paste oder ein Pulver. Das Pulver weist naturgemäß Agglomerate auf. Diese sind aber nicht, wie bei Bariumsulfat nach dem Stand der Technik, reagglomeriert, sondern es handelt sich um lockere Aggregate, die in flüssigen

Medien redispergierbar sind und dabei wieder desagglomerierten Partikel bilden. Alternativ kann das Pulver unter Zusatz von Wasser oder organischen Flüssigkeiten in eine Suspension überführt werden; auch dabei werden wieder die desagglomerierten Partikel erhalten, wie sie vor der Trocknung vorlagen. In manchen Anwendungsfällen ist eine Zerkleinerung der getrockneten Aggregate oder ihre Überführung in eine Suspension vor der Anwendung nicht nötig, weil sie sich bei der Anwendung in die desagglomerierten Partikel umwandeln, beispielsweise wenn sie in flüssige Vorprodukte eingearbeitet werden. Es wird oft sogar eine weitere Desagglomeration beobachtet.

Das desagglomerierte Bariumsulfat weist bevorzugt eine Partikelgröße (Primärpartikel) im Bereich von 0,01 bis 0,5 µm, ganz besonders 0,01 bis 0,1 µm, beispielsweise von 0,01 µm bis 0,08 µm auf. Es ist bevorzugt in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, im gehärteten Epoxidharz enthalten.

Ein ganz besonders bevorzugtes gehärtetes Epoxidharz gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch erhältlich, daß das Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, bevorzugt im Härter und/oder im (noch nicht mit Härter versetzten, also noch nicht ausgehärteten) Harz, dispergiert wird. Hierzu kann man beispielsweise Rührer mit hoher Drehzahl verwenden.

Ganz besonders bevorzugt gehärtete Epoxidharze sind solche, die dadurch erhältlich sind, daß das Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes, vorzugsweise im Härter oder im noch nicht gehärteten Harz dispergiert wird. In diesem Fall ist das Bariumsulfat besonders gut und dauerhaft desagglomeriert.

Gut geeignet sind Epoxide auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin. Sie können noch Beimischungen enthalten, beispielsweise Reaktionsprodukte aus Bisphenol-F und Epichlorhydrin oder Glycidylether, z. B. 1,6-Hexandioldiglycidylether. Gut brauchbar sind Epoxide mit 50 bis 100 Gew.-% Bisphenol-A/Epichlorhydrin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Bisphenol-F/Epichlorhydrin und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,6-Hexandiolglycidylether. Ein Handelsprodukt solch einer Zusammensetzung ist Epilox Harz M730®.

Gut geeignete Härter sind z. B. solche auf Basis von Polyoxyalkylenaminen. Es können auch Gemische eingesetzt werden, z. B. Gemische der Polyoxyalkylenamine mit Cyclohexandiaminen oder Piperazinylethylaminen. Gut brauchbar ist bei-

spielsweise ein Härter mit 50 bis 100 Gew.-% Polyoxyalkylenamin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,2-Cyclohexandiamin (auch als Isomerengemisch), und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 2-Piperazin-1-ylethylamin. Ein Handelsprodukt mit solch einer Zusammensetzung ist Epilox M888®.

Die erfindungsgemäßen gehärteten Epoxidharze können weitere übliche Bestandteile wie beispielsweise Härtungsbeschleuniger oder Pigmente aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharze. Es sieht vor, daß man Bariumsulfat einer Primär-Partikelgröße <0,1 µm (bevorzugte Partikelgrößen siehe oben) in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes desagglomeriert. Bevorzugt führt man die Desagglomeration des Bariumsulfats im Härter, dem noch nicht mit Härter vermischten Epoxidharz oder in beidem durch. Durch Vermischen der Ausgangsmaterialien, von denen mindestens eins das desagglomerierte, verteilte Bariumsulfat enthält, z. B. von Harz und Härter, oder Vermischen der bariumsulfathaltigen Komponente mit nicht bariumsulfathaltigem Härter bzw. Harz wird gehärtetes Epoxidharz erzeugt.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Kompositmaterial, welches das erfindungsgemäße gehärtete Epoxidharz enthält. Dabei kann es sich beispielsweise um Komposite handeln, die Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern in der Matrix enthalten. Es kann sich auch um Lamine handeln, dabei sind Fasern oder ein Gewebe in einer Polymermatrix in individuellen Schichten zusammengefügt.

Die Herstellung der Komposite erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Naßlaminieren, durch Infusion oder über Prepregs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Gemisch aus Vorstufe des Epoxidharzes, vorzugsweise Härter und desagglomeriertem Bariumsulfat, mit einer Primär-Partikelgröße <0,1 µm, und gegebenenfalls Dispergiermittel. Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Gemisch aus härterfreiem Epoxidharz und desagglomeriertem Bariumsulfat mit einer Partikelgröße <0,1 µm. Bevorzugte Partikelgrößen des Bariumsulfats sind weiter oben angegeben. Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Kompositmaterial kann als Konstruktionsmaterial, beispielsweise im Bootsbau, in Windkraftanlagen, für den Rohrbau, für Behälter, im Flugzeugbau, im Fahrzeugbau verwendet werden.

Es weist den Vorteil auf, daß die Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung wünschenswerterweise erhöht ist, was besonders bei Laminaten vorteilhaft ist, da die Delaminationsgefahr verringert wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

### **Beispiele**

#### Beispiel 1:

Herstellung von chemisch dispergiertem Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und anschließendem Vermahlen in Anwesenheit von polymeren Dispergiermitteln

##### 1.1. Herstellung mit Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt. Bariumchlorid-Lösung und Natriumsulfatlösung wurden in Anwesenheit von Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor unter Fällung von Bariumsulfat zur Reaktion gebracht. Das gefällte Bariumsulfat wurde getrocknet, in Isopropanol suspendiert, als Dispergiermittel wurde ein an den Polyethergruppen terminal durch Hydroxygruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat (Melpers®0030) zugegeben und in einer Perlmühle desagglomeriert. Das Isopropanol wurde abgedampft. Das Bariumsulfat enthielt etwa 7,5 Gew.-% Zitronensäure und etwa 25 Gew.-% des Polyetherpolycarboxylates.

1.2. Herstellung unter Verwendung anderer Ausgangsverbindungen und eines anderen Kristallisationsinhibitors

Beispiel 1.1. wurde wiederholt. Anstelle von Bariumchlorid wurde Bariumhydroxidlösung eingesetzt und anstelle von Natriumsulfat wurde Schwefelsäure verwendet. Statt Zitronensäure wurden 3 Gew.-% Dispex® N40 eingesetzt (ein Natriumpolyacrylat). Melpers®0030 wurde in einer Menge von 8,5 Gew.-% eingesetzt.**Beispiel 2:**

Herstellung der Vormischung, die das desagglomerierte Bariumsulfat chemisch dispergiert enthält.

Das gemäß Beispiel 1.2 hergestellte desagglomerierte Bariumsulfat wurde im Härter suspendiert. Dabei wurde eine Desagglomeration beobachtet.

**Allgemeines im Hinblick auf die Herstellung des Epoxidharzes:**

Als Epoxidharz wurde Epilox M730® der Firma Leuna-Harze GmbH eingesetzt. Als Härter wurde Epilox M888® eingesetzt, ebenfalls von der Firma Leuna-Harze GmbH.

Das gehärtete Epoxidharz bestand bei allen Versuchen aus 100 Gewichtsteilen Epilox M730®, 24 Gewichtsteilen Epilox M880® und 31 Gewichtsteilen Füllstoff (inklusive Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel, soweit das gemäß Beispiel 1 hergestellte Bariumsulfat verwendet wurde).

Die Dispergierung des Füllstoffes erfolgte im Harz bzw. im Härter. Als erfindungsgemäßer Füllstoff wurde die gemäß Beispiel 2 hergestellte Vormischung aus Bariumsulfat und Härter eingesetzt.

Es wurden Prüfplatten zur Ermittlung der Eigenschaften hergestellt, wobei folgendermaßen vorgegangen wurde:

Sofern ein Füllstoff-Härter- oder Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch eingesetzt wurde, wurde es vorab folgendermaßen hergestellt:

1. Der Füllstoff, das Füllstoff-Härter-(Dispergiermittel)-Gemisch bzw. das Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch wurde in ein Dispergiergefäß eingewogen. Bei dem Dispergiergefäß handelt es sich um einen Vakuumdissolver mit einem mechanischen Rührer mit sehr hoher Drehzahl.

2. Das Dissolvergefäß wurde auf ca. 0,1 bar Absolutdruck evakuiert.
3. Das Harz-Härter-Gemisch bzw. das Harz wurde in ein Vorlagegefäß eingewogen und über einen Schlauch mit Schlauchklemme in den Vakuumdissolver injiziert.
4. Das Gemisch im Vakuumdisolver wurde 5 min. dispergiert.
5. Gegebenenfalls wurden dann fehlende Härter- bzw. Harzkomponenten injiziert.
6. Nach Abschalten des Dissolverantriebs wurde mindestens 2 min. Wartezeit eingelegt und dann der Disolver belüftet.
7. Das Harz-Härter-Füllstoff-Gemisch wurde entnommen und in ein evakuiertes, geschlossenes Plattenwerkzeug zur Ausbildung einer Platte mit einer Dicke von 4 mm injiziert.
8. Aushärtung (ggf. unter Wärmezufuhr)
9. Entformung
10. Wärmebehandlung der Prüfplatte (12 h bei 80 °C). Die Proben wurden zugesägt und untersucht.

In den Versuchen wird das Harz ohne Füllstoffzusatz als Platte Nr. 1 bezeichnet. Platte Nr. 2 ist das Harz unter Zusatz von 20 % Blanc Fixe Brillant®, Fa. Solvay Barium Strontium GmbH. Brillant hat eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,8 µm. Dieser Füllstoff wurde direkt in das Harz dispergiert. Platte Nr. 3 ist ein Harz, in welchem 20 Gew.-% von hochfeinem Bariumsulfat unmittelbar im Harz ohne Zusatz eines Dispergiermittels dispergiert wurde. Dieses Bariumsulfat hat eine mittlere Partikelgröße von 0,15 µm.

Platte Nr. 4 enthält das Harz mit 20 Gew.-% hochfeinem Bariumsulfat, welches chemisch dispergiert worden ist; seine Herstellung ist in Beispiel 1.2 und die Weiterverarbeitung zur Vormischung in Beispiel 2 beschrieben. Dies bedeutet, daß dieses Bariumsulfat mit einer Partikelgröße im Bereich von 10 bis 30 nm (Primärpartikel) im

Härter vorab dispergiert worden ist. Das Gemisch aus dispergiertem Bariumsulfat und Härter wurde dann, wie oben beschrieben, im Epoxidharz im Vakuumdisolver eingemischt.

Die Prüfplatten wurden dann folgenden Untersuchungen unterworfen.

### 1. Zugversuch nach DIN EN ISO 527

Die Prüfung wurde an Schulterstäben mit einem Nennquerschnitt von  $10 \times 4 \text{ mm}^2$  durchgeführt. Die parallele Länge betrug 60 mm.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 1:

Tabelle 1: Prüfparameter Zugversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	1,0
Bezugslänge des Feindehnmeßgerätes	mm	50
Untere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,05
Obere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,25
Methode der E-Modul-Berechnung	-	Regression

Tabelle 2: Prüfergebnisse Zugversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Zug-Elastizitätsmodul MPa	Zugfestigkeit MPa	Bruchdehnung %
EPILOX M730/M880	1	3391	71,77	3,6
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3427	58,52	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3811	62,45	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3133	63,58	8,62

### 2. Biegeversuch nach DIN EN ISO 178

Die Prüfung wurde an Flachstäben mit einem Nennquerschnitt von  $15 \times 4 \text{ mm}^2$  durchgeführt.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 3.

Tabelle 3: Prüfparameter Biegeversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	2,0
Stützweite	mm	64

Tabelle 4: Prüfergebnisse Biegeversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Biege-Elastizitätsmodul MPa	Biegefestigkeit MPa
EPILOX M730/M880	1	3211	144,18
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3463	99,03
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3865	105,51
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3090	99,81

Die Einzelwerte sind im Anhang dargestellt.

### 3. Schlagbiegeversuch nach EN ISO 179 (Charpy ungekerbt)

Der Schlagbiegeversuch wurde in den Beanspruchungsrichtungen breitseitig und schmalseitig auf einem Pendelschlagwerk bei einer Stützweite von 62 mm durchgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der breitseitigen Schlagbiegeprüfung

Werkstoff	Platte Nr.	Schlagbiegefestigkeit schmalseitig kJ/m <sup>2</sup>	Schlagbiegefestigkeit breitseitig kJ/m <sup>2</sup>	Schlagbiegefestigkeit Mittelwert kJ/m <sup>2</sup>

EPILOX M730/M880	1	63,95	43,71	53,83
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	16,53	15,27	15,90
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	15,75	13,07	14,41
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	60,06	67,43	63,75

Die Versuche zeigen, daß das mit nanofeinem Bariumsulfat gefüllte Harz bessere Eigenschaften aufweist als das mit dem größeren Produkt Brillant gefüllte Material. Besonders bemerkenswert ist die hohe Schlagbiegefestigkeit der Platte 4 mit nanofeinem desagglomeriertem, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltendem Bariumsulfat, das vorab im Härter dispergiert worden ist. Die Schlagbiegefestigkeit dieses Materials ist sogar noch größer als die Schlagbiegefestigkeit des ungefüllten Harzes.